

19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift  
11 DE 38 14 444 A 1

51 Int. Cl. 4:  
C 22 C 9/00  
C 22 C 16/00  
C 22 C 14/00  
C 22 C 27/02

21 Aktenzeichen: P.38 14 444.1  
22 Anmeldetag: 28. 4. 88  
43 Offenlegungstag: 17. 11. 88

*Behördenstempel*

DE 38 14 444 A 1

30 Unionspriorität: 32 33 31  
28.04.87 JP P 62-105300

71 Anmelder:  
Mitsui Engineering & Shipbuilding Co. Ltd.,  
Tokio/Tokyo, JP; Hashimoto, Koji, Izumi, Miyagi, JP

74 Vertreter:  
Grünecker, A., Dipl.-Ing.; Kinkeldey, H., Dipl.-Ing.  
Dr.-Ing.; Stockmair, W., Dipl.-Ing. Dr.-Ing. Ae.E. Cal  
Tech; Schumann, K., Dipl.-Phys. Dr.rer.nat.; Jakob,  
P., Dipl.-Ing.; Bezold, G., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.;  
Meister, W., Dipl.-Ing.; Hilgers, H., Dipl.-Ing.;  
Meyer-Plath, H., Dipl.-Ing. Dr.-Ing.; Ehnold, A.,  
Dipl.-Ing.; Schuster, T., Dipl.-Phys., Pat.-Anwälte,  
8000 München

72 Erfinder:  
Hashimoto, Koji, Izumi, Miyagi, JP; Miura, Kimikado,  
Ichihara, Chiba, JP; Asami, Katsuhiko; Kawashima,  
Asahi, Sendai, Miyagi, JP

54 Hochkorrosionsbeständige amorphe Legierung

Die Erfindung bezieht sich auf hochkorrosionsbeständige amorphe Cu-Legierungen mit mindestens einem Element, ausgewählt aus der Gruppe von Ta und Nb, und auf andere Cu-Ta-Legierungen mit mindestens einem Element, ausgewählt aus der Gruppe von Nb, Ti und Zr, wobei der Gesamtgehalt der von Cu verschiedenen Legierungselemente im Bereich von 15 bis 85 Atom-% liegt.

*DAE*

DE 38 14 444 A 1

## Patentansprüche

1. Hochkorrosionsbeständige amorphe Legierung, dadurch gekennzeichnet, daß sie 15 bis 85 Atom-% von mindestens einem Element, ausgewählt aus der Gruppe von Ta und Nb, umfaßt, wobei die Differenz im wesentlichen aus Cu besteht.
2. Hochkorrosionsbeständige amorphe Legierung, dadurch gekennzeichnet, daß sie insgesamt 15 bis 85 Atom-% von mindestens 1 Atom-% Ta und mindestens ein Element, ausgewählt aus der Gruppe von Ti und Zr, umfaßt, wobei die Differenz im wesentlichen aus Cu besteht.
3. Hochkorrosionsbeständige amorphe Legierung, dadurch gekennzeichnet, daß sie insgesamt 15 bis 85 Atom-% von mindestens einem Element, ausgewählt aus der Gruppe von Ti und Zr, und mindestens 1 Atom-% der Summe von Ta und Nb umfaßt, wobei die Differenz im wesentlichen aus Cu besteht.

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf eine neue amorphe Legierung, die verschiedene überlegene Merkmale aufweist, beispielsweise eine außergewöhnlich hohe Korrosionsbeständigkeit und Verschleißbeständigkeit zusammen mit beachtlicher Festigkeit, die für industrielle Anlagen, beispielsweise für chemische Anlagen, so gut wie für verschiedene Gebiete des menschlichen Lebens verwendet werden kann.

Es ist allgemein bekannt, daß eine herkömmlich hergestellte Legierung im festen Zustand eine kristalline Struktur aufweist. Eine Legierung mit einer spezifischen Zusammensetzung wird durch Verhindern der Bildung von ausgedehnten geordneten Strukturen während des Erstarrens amorph, beispielsweise durch schnelles Erstarren aus dem flüssigen Zustand, Zerstäubungs- bzw. Spritzabscheidung oder Plattieren unter spezifischen Bedingungen; oder durch Zerstörung der ausgedehnten geordneten Strukturen der festen Legierung durch Ionenimplantation, die ebenso für die Übersättigung mit Elementen, die für die Bildung der amorphen Struktur notwendig sind, wirksam ist.

Die so gebildete amorphe Legierung ist eine außergewöhnlich homogene, übersättigte feste Lösung, die ausreichende Mengen von verschiedenen Zusatzelementen enthält, die für das Bereitstellen spezifischer Merkmale vorteilhaft sind. Die amorphen Legierungen, die durch schnelles Abkühlen aus dem flüssigen Zustand hergestellt werden, haben im allgemeinen eine weit höhere mechanische Stärke im Vergleich zu den gegenwärtig verwendeten gebräuchlichen kristallinen Metallen. Einige der amorphen Legierungen weisen eine außergewöhnlich hohe Korrosionsbeständigkeit auf.

Auf der anderen Seite haben unter den Ventilmaterialien, wie beispielsweise Ti, Zr, Nb und Ta, Ta und Nb besonders hohe Schmelzpunkte. Insbesondere Ta ist selbst am Siedepunkt von Cu nicht geschmolzen. Es ist daher schwierig, auf Cu basierende Legierungen, die Ta und/oder Nb enthalten, die einen hohen Schmelzpunkt haben, durch gebräuchliche Schmelzverfahren gleichmäßig im kristallinen Zustand herzustellen. Amorphe binäre Cu-Ta- und Cu-Nb-Legierungen sind schwieriger herzustellen und werden daher nicht gefunden. Bekannten amorphen Legierungen, die Cu und Nb enthalten, sind nur Ti-Nb-Cu- und Zr-Nb-Cu-Legierungen, die durch schnelles Abkühlen aus dem flüssigen Zustand hergestellt werden.

Die Erfinder der vorliegenden Erfindung untersuchten Verfahren zum Herstellen von außergewöhnlich korrosionsbeständigen amorphen, auf Cu basierenden Legierungen, die Ta und/oder Nb enthalten. Sie waren erfolgreich bei der Herstellung von kristallinen rohen, auf Cu basierenden Legierungen, die Ta und/oder Nb enthielten, beispielsweise Cu-Ti-Ni-Ta- und Cu-Ti-Ni-Nb-Legierungen, durch erneutes Schmelzen einer Cu-Ti-Legierung mit einer Ni-Ta- oder Ni-Nb-Legierung. Sie verwendeten das Schmelzspinnverfahren für diese Legierungen und stellten erfolgreich außergewöhnlich korrosionsbeständige amorphe, auf Cu basierende Legierungen her, die Ta und/oder Nb enthalten (japanische Patentanmeldung Nr. 2 25 677/86).

Die in der Anmeldung Nr. 2 25 677/86 beschriebenen Legierungen sind wie folgt:

Eine hochkorrosionsbeständige amorphe Legierung, die aus Ti, Ni und ein oder zwei Elementen, ausgewählt aus der Gruppe von Ta und Nb besteht, wobei die Differenz im wesentlichen Cu ist, wobei entweder 5 Atom-% oder mehr Ta oder 15 Atom-% oder mehr Nb enthalten sein sollten, und der Gesamtgehalt von Ti und den genannten ein oder zwei Elementen, die aus der Gruppe von Ta und Nb ausgewählt werden, 30 bis 62,5 Atom-% beträgt, und der Gehalt von Ni 0,6 bis 4mal den Gehalt von Ta und/oder Nb und der Gehalt von Cu 0,6 bis 4mal den Gehalt von Ti beträgt.

Die Herstellung neuer amorpher, auf Cu basierender Legierungen mit Ta und/oder Nb wird zu einem neuen Verfahren führen, um neue Legierungen mit unbekannten Eigenschaften herzustellen, weil diese Legierungen kaum durch gebräuchliche Schmelzverfahren gleichmäßig im kristallinen Zustand hergestellt werden.

Es wird daher dringend erwartet, neue amorphe, auf Cu basierende Legierungen mit Ta und/oder Nb herzustellen.

Andererseits sind bis jetzt keine anderen metallischen Materialien mit Ausnahme von Ta-Metall in konzentrierten Salzsäuren, die eine geringe Oxidationskraft haben und sofort passive Filme abbauen, die metallische Materialien in milden Umgebungen schützen, beständig. Angesichts des voranstehend Erwähnten hat ein starker Bedarf für ein weiteres neues metallisches Material bestanden, das in solchen harten Umgebungen verwendet werden kann.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, amorphe, auf Cu basierende Legierungen zur Verfügung zu stellen, die Ta und/oder Nb enthalten und eine außergewöhnlich hohe Korrosionsbeständigkeit, eine hohe Verschleißfestigkeit und beträchtliche Festigkeit aufweisen, trotz der Tatsache, daß die Herstellung der auf Cu basierenden Verbindungen, die Ta und/oder Nb enthalten, selbst im kristallinen Zustand recht schwierig ist.

Die vorliegende Erfindung setzt sich aus folgenden drei Ansprüchen zusammen:

1. Eine hochkorrosionsbeständige amorphe Legierung, dadurch gekennzeichnet, daß sie 15 bis 85 Atom-% von mindestens einem Element, ausgewählt aus der Gruppe aus Ta und Nb, umfaßt, wobei die Differenz im wesentlichen aus Cu besteht.

2. hochkorrosionsbeständige amorphe Legierung, dadurch gekennzeichnet, daß sie insgesamt 15 bis 85 Atom-% von mindestens einem Element, ausgewählt aus der Gruppe von Ti und Zr, und mindestens 1 Atom-% Ta umfaßt, wobei die Differenz im wesentlichen aus Cu besteht.

3. hochkorrosionsbeständige amorphe Legierung, dadurch gekennzeichnet, daß sie insgesamt 15 bis 85 Atom-% von mindestens einem Element, ausgewählt aus der Gruppe von Ti und Zr, und mindestens 1 Atom-% der Summe von Ta und Nb umfaßt, wobei die Differenz im wesentlichen aus Cu besteht.

#### Figurenbeschreibung

Die Fig. 1 und 2 zeigen Vorrichtungen zum Herstellen einer erfindungsgemäßen Legierung. Dabei bedeuten

- 1: die zentrale Achse der Kammer,  
2: Substrat,  
3, 4 und 5: Targets,  
6: Spritzabscheidungs (Sputter)-Kammer

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, eine amorphe, auf Cu basierende Legierung mit außergewöhnlich hoher Korrosionsbeständigkeit, hoher Verschleißfestigkeit und beträchtlicher Festigkeit zur Verfügung zu stellen, die Ta und/oder Nb enthält, trotz der Tatsache, daß die Herstellung von auf Cu basierenden Verbindungen, die Ta und/oder Nb enthalten, selbst im kristallinen Zustand recht schwierig ist.

Wie zuvor erwähnt, waren die Erfinder der vorliegenden Erfindung bei der Erforschung von korrosionsbeständigen amorphen Legierungen dahingehend erfolgreich, daß sie außergewöhnlich korrosionsbeständige amorphe Cu-Ti-Ni-Ta- und Cu-Ti-Ni-Nb-Legierungen durch Schmelzspinnen herstellten und die japanische Patentanmeldung Nr. 2 25 677/86 verfaßten. Auf der Grundlage dieser Untersuchungen führen die Erfinder fort, Herstellungsverfahren für amorphe Legierungen und ihre Merkmale zu untersuchen. Durch das Verwenden des Spritzabscheidungsverfahrens, das kein Mischen von Legierungsbestandteilen durch Schmelzen erfordert, waren sie bei der Herstellung amorpher binärer Cu-Nb-Legierungen und anderer amorpher Cu-Ventilmetalllegierungen, die Ta als unverzichtbares Element enthielten, erfolgreich, und stellen fest, daß diese Legierungen eine außergewöhnlich hohe Korrosionsbeständigkeit infolge der Bildung eines schützenden passiven Films aufweisen, selbst in sehr aggressiven Säuren von schwacher Oxidationskraft, beispielsweise konzentrierter Salzsäure. So kam die vorliegende Erfindung zustande.

Tabelle 1 zeigt die Bestandteile und Zusammensetzungen der in den Ansprüchen erwähnten Legierungen.

Tabelle 1

Zusammensetzungen der erfindungsgemäßen Legierungen (Atom-%)

Ausführungsform	Ta	Ta, Nb	Ti, Zr	Cu <sup>1)</sup>
1		15—85 <sup>2)</sup>		Differenz
2	mind. 1		15—85 <sup>3)</sup>	Differenz
3		mind. 1 <sup>4)</sup>	15—85 <sup>3)</sup>	
<sup>1)</sup> im wesentlichen Cu <sup>2)</sup> mindestens 1 Element ausgewählt aus der Gruppe aus Ta und Nb <sup>3)</sup> Gesamtmenge aus Ta und mindestens einem Element, ausgewählt aus der Gruppe von Ti und Zr <sup>4)</sup> Summe von Ta und Nb <sup>5)</sup> Gesamtmenge von mindestens einem Element, ausgewählt aus der Gruppe von Ti und Zr und der Summe von Ta und Nb.				

Spritzabscheiden ist eines der Verfahren für die Herstellung von amorphen Legierungen. Die Herstellung der erfindungsgemäßen Legierungen wird durch Spritzabscheiden durchgeführt. Spritzabscheiden wird oft durchgeführt, indem ein gesintertes oder legiertes kristallines Target aus vielfachen Phasen, deren durchschnittliche Zusammensetzung die gleiche ist, wie die Zusammensetzung der herzustellenden amorphen Legierung, verwendet wird. Spritzabscheiden wird ebenso durchgeführt, indem ein Target verbunden wird, das aus einer Metallplatte aus einem der Bestandteile in der amorphen Legierung, die hergestellt werden soll, und anderen Metallbestandteilen, die auf der Metallplatte oder in die Metallplatte eingebettet sind, besteht.

In der vorliegenden Erfindung ist es schwierig, Legierungstargets von Cu mit Ventilmetallen zu bilden, und daher werden Targets, die aus einer Cu-Scheibe bestehen, die kleine Stückchen mindestens eines Elementes, ausgewählt aus der Gruppe von Ta und Nb, tragen, verwendet. Auf diese Weise werden außergewöhnlich korrosionsbeständige amorphe Cu-Ta-, Cu-Nb- und Cu-Ta-Nb-Legierungen unter Verwendung von auf Cu-Scheibentargets platzierten Ventilmetallen hergestellt. Die in Fig. 1 gezeigte Vorrichtung kann verwendet werden. Um eine lokale zusammensetzungsmäßige Heterogenität der abgeschiedenen Legierungen zu vermei-

den, ist es wünschenswert, eine Drehung der Substratscheibe 2 um eine zentrale Achse 1 der Spritzabscheidungskammer 6 zusätzlich zur Drehung der Substratscheibe selber um das Zentrum der Substratscheibe durchzuführen. Die Kreisbahn der Substratscheibe ist direkt über dem Zentrum des Targets 3.

Um die Zusammensetzung der gebildeten amorphen Legierung weitreichend zu verändern, kann die in Fig. 2 gezeigte Vorrichtung verwendet werden. Beispielsweise wird, wenn eine Cu-Scheibe als Target 4 verwendet wird, eine Cu-Scheibe mit Ta-Einlagerung als Target 5 verwendet. Diese beiden Ziele werden in der Spritzabscheidungskammer 6 schräg installiert, in einer solchen Weise, daß die Schnittpunkte der Senkrechten auf die Zentren dieser beiden Targets auf der Kreisbahn des Zentrums der Substratscheibe 2, die sich um eine zentrale Achse 1 der Spritzabscheidungskammer 6 zusätzlich zur Drehung der Substratscheibe selber um das Zentrum der Substratscheibe dreht, liegt. Wenn diese beiden Targets unabhängig voneinander durch zwei unabhängige Spannungsquellen betrieben werden, werden amorphe Cu-Ta-Legierungen gebildet, deren Zusammensetzungen von den relativen Leistungen der beiden Targets abhängig ist. Auf diese Art und Weise werden unter Verwendung verschiedener Einzeltargets oder unter Verwendung verschiedener unterschiedlicher Kombinationen von zwei Targets außergewöhnlich korrosionsbeständige verschiedene amorphe Legierungen verschiedener Zusammensetzung hergestellt, beispielsweise Cu-Ta-, Cu-Nb-, Cu-Ta-Nb-, Cu-Ta-Ti-, Cu-Ta-Zr-, Cu-Ta-Ti-Zr-, Cu-Ta-Nb-Ti-, Cu-Ta-Nb-Zr- und Cu-Ta-Nb-Ti-Zr-Legierungen.

Die durch das Spritzabscheiden hergestellten amorphen Legierungen sind einphasige Legierungen, in denen die oben erwähnten Zusatzelemente in einem Zustand einer gleichmäßigen festen Lösung vorliegen. Dementsprechend bilden sie einen außergewöhnlich gleichmäßigen und hochkorrosionsbeständigen schützenden passiven Film in einer schwach oxidierenden Umgebung.

Metallische Materialien lösen sich leicht in einer schwach oxidierenden sehr aggressiven Salzsäure. Daher sollten metallische Materialien, die für die Verwendung in einer solchen Umgebung vorgesehen sind, die Fähigkeit haben, einen stabilen schützenden passiven Film zu bilden. Diese Aufgabe wird durch eine Legierung, die so viele wirksame Elemente wie nötig enthält, erfüllt. Es ist jedoch nicht wünschenswert, einem kristallinen Metall verschiedene Zusatzelemente in großen Mengen zuzusetzen, weil die resultierende Legierung von einer vielfachen Phasenmischung ist, wobei jede Phase unterschiedliche chemische Eigenschaften hat, und sie daher nicht so zufriedenstellend wie beabsichtigt hinsichtlich der Korrosionsbeständigkeit ist. Darüber hinaus ist die chemische Heterogenität ziemlich nachteilig für die Korrosionsbeständigkeit.

Im Gegensatz dazu sind die erfindungsgemäßen amorphen Legierungen von einer homogenen festen Lösung. Sie enthalten daher so viele homogen wirkende Elemente, wie notwendig, um gleichmäßig einen stabilen passiven Film zu bilden. Infolge der Bildung dieses gleichmäßigen passiven Filmes weisen die erfindungsgemäßen amorphen Legierungen eine ausreichend hohe Korrosionsbeständigkeit auf.

Mit anderen Worten sollten metallische Materialien, die einer schwach oxidierenden Salzsäure widerstehen sollten, einen gleichmäßigen, stabilen passiven Film in einer solchen Umgebung bilden. Legierungen von amorpher Struktur erlauben vielen Zusatzelementen, in Form einer einphasigen festen Lösung vorzuliegen, und erlauben ebenso die Bildung eines gleichmäßigen passiven Filmes.

Die Bestandteile und Zusammensetzungen der erfindungsgemäßen Legierungen sind wie oben angegeben aus den folgenden Gründen spezifiziert:

Ventilmetalle, beispielsweise Ta, Nb, Ti und Zr, sind in der Lage, amorphe Strukturen zu bilden, wenn sie mit Cu coexistieren. Für die Bildung amorpher Strukturen durch Spritzabscheiden erfordern die Cu-Legierungen, die aus Cu und mindestens einem Element von Ta, Nb, Ti und Zr bestehen, einen Ventilmetallgehalt von 15 bis 85 Atom-%. Mit der Ausnahme von Cu-Verbindungen mit mindestens einem Element aus der Gruppe von Ti und Zr und Cu-Nb-Legierungen mit mindestens einem Element aus der Gruppe Ti und Zr, beispielsweise Cu-Ti, Cu-Zr, Cu-Ti-Zr, Cu-Nb-Ti, Cu-Nb-Zr und Cu-Nb-Ti-Zr, werden amorphe binäre Cu-Nb-Legierungen und andere amorphe auf Cu basierende Legierungen, die Ta enthalten, nur durch Spritzabscheiden hergestellt und sind in die Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung eingeschlossen. Die vorliegende Erfindung schließt Legierungen mit einem Gehalt von weniger als 1 Atom-% Ta und solche, die weniger als 1 Atom-% der Summe von Ta und Nb enthalten, aus, weil diese Legierungen als die gleichen betrachtet werden können wie jene, die aus Cu und mindestens einem Element, ausgewählt aus der Gruppe aus Ti und Zr, zusammengesetzt sind, ohne daß sie Ta enthalten, beispielsweise Cu-Ti, Cu-Zr, Cu-Ti-Zr, Cu-Nb-Ti, Cu-Nb-Zr und Cu-Nb-Ti-Zr.

Ta, Nb, Ti und Zr stellen eine hohe Korrosionsbeständigkeit infolge der Bildung eines schützenden passiven Filmes in einer schwach oxidierenden Säure zur Verfügung, und daher haben die erfindungsgemäßen amorphen Legierungen einen ausreichend hohen Korrosionswiderstand in korrodierenden Umgebungen, beispielsweise Salzsäuren.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung kann auch dann gelöst werden, wenn die Legierungen maximal 5 Atom-% Mo und/oder W enthalten.

Die Beispiele erläutern die Erfindung.

#### Beispiel 1

Das Target bestand aus 6 Ta-Scheiben von 20 mm Durchmesser und 10 mm Dicke, die symmetrisch in einer Cu-Scheibe von 100 mm Durchmesser und 6 mm Dicke angebracht waren, so daß das Zentrum der Ta-Scheiben auf einem konzentrischen Kreis von 58 mm Durchmesser auf der Oberfläche der Cu-Scheibe lag. Die in Fig. 1 gezeigte Spritzabscheidungsanordnung wurde verwendet. Substrate waren eine Al-Scheibe, eine Typ 304 rostfreie Stahlscheibe und ein Stück Glas, die um die zentrale Achse der Spritzabscheidungskammer während der Drehung der Substrate selber um die Zentren der Substrate gedreht wurden. Das Spritzabscheiden wurde bei einer Leistung von 900 W unter einem gereinigten Ar-Strom von 10 ml/min bei einem Vakuum von  $1 \times 10^{-4}$  Torr durchgeführt.

Röntgenbeugungsmuster der so hergestellten Spritzabscheidungs-niederschläge zeigten die Bildung einer amorphen Legierung. Die Elektronenprobenmikroanalyse (electron probe microanalysis) zeigte, daß die amorphe Legierung aus einer Cu-82,4 Atom-%-Ta-Legierung bestand.

Der Korrosionstest dieser Legierung wurde durchgeführt, indem sie 100 Stunden in 12 N HCl bei 30°C eingetaucht wurde, aber der Gewichtsverlust durch Korrosion konnte durch eine Mikrowaage nicht festgestellt werden, da der Gewichtsverlust durch Korrosion weniger als die Nachweisgrenze der Mikrowaage betrug, das ist  $7 \times 10^{-4}$  mm/Jahr.

#### Beispiel 2

Die in Fig. 2 gezeigte Spritzabscheidungs-vorrichtung wurde verwendet, in der eine Cu-Targetscheibe von 100 mm Durchmesser und 6 mm Dicke war und das Target aus 6 Ta-Scheiben von 20 mm Durchmesser und 10 mm Dicke bestand, die symmetrisch in einer Cu-Scheibe von 100 mm Durchmesser und 6 mm Dicke angebracht waren, so daß die Zentren der Ta-Scheiben auf einem konzentrischen Kreis von 58 mm Durchmesser auf der Oberfläche der Cu-Scheibe installiert waren. Substrate waren eine Al-Scheibe, eine Typ 304 rostfreie Stahlscheibe und ein Stück Glas, die um die zentrale Achse der Spritzabscheidungskammer während der Drehung der Substrate selbst um das Zentrum der Substrate gedreht wurden. Das Spritzabscheiden wurde durchgeführt bei einer Leistung an der Cu-Scheibe von 120 W und einer Leistung der Ta-plazierten Cu-Scheibe von 725 W unter einem gereinigten Ar-Strom von 10 ml/min und einem Vakuum von  $1 \times 10^{-4}$  Torr.

Röntgenbeugung des so hergestellten Spritzabscheidungs-niederschlags zeigte die Bildung einer amorphen Legierung. Die Elektronenprobenmikroanalyse zeigte, daß die amorphe Legierung aus einer Cu-40-Atom-%-Ta-Legierung bestand.

Der Korrosionstest dieser Legierung wurde durchgeführt, indem sie 100 Stunden bei 30°C in 12 N HCl eingetaucht wurde, aber der Gewichtsverlust durch Korrosion wurde mit einer Mikrowaage nicht festgestellt, da der Gewichtsverlust durch Korrosion weniger als die Nachweisgrenze der Mikrowaage betrug, das sind  $7 \times 10^{-4}$  mm/Jahr.

#### Beispiel 3

Die in Fig. 2 gezeigte Spritzabscheidungs-vorrichtung wurde verwendet, in der eine Cu-Targetscheibe von 100 mm Durchmesser und 6 mm Dicke war und das Target aus 6 Ta-Scheiben von 20 mm Durchmesser und 10 mm Dicke bestand, die symmetrisch in eine Cu-Scheibe von 100 mm Durchmesser und 6 mm Dicke platziert waren, so daß die Zentren der Ta-Scheiben auf einem konzentrischen Kreis von 58 mm Durchmesser auf der Oberfläche der Cu-Scheibe installiert waren. Substrate waren eine Al-Scheibe, eine Typ 304 rostfreie Stahlscheibe und ein Stück Glas, die um die zentrale Achse der Spritzabscheidungskammer während der Drehung der Substrate selber um die Zentren der Substrate gedreht wurde. Das Spritzabscheiden wurde bei einer Leistung von 120 W an dem Cu-Target bei einer Leistung des Ta-plazierten Cu-Targets von 600 W unter einem gereinigten Ar-Strom von 10 ml/min in einem Vakuum von  $1 \times 10^{-4}$  Torr durchgeführt.

Röntgenbeugung des so hergestellten Spritzabscheidungs-niederschlags zeigte die Bildung einer amorphen Legierung. Elektronenprobenmikroanalyse zeigte, daß die amorphe Legierung aus einer Cu-20,4 Atom-%-Ta-Legierung bestand.

Der Korrosionstest dieser Legierung wurde durchgeführt, indem sie 100 Stunden bei 30°C in 12 N HCl eingetaucht wurde, aber der Gewichtsverlust durch Korrosion wurde mit einer Mikrowaage nicht festgestellt, da der Gewichtsverlust durch Korrosion weniger als die Nachweisgrenze der Mikrowaage betrug, das sind  $7 \times 10^{-4}$  mm/Jahr.

#### Beispiel 4

Die in Fig. 2 gezeigte Spritzabscheidungs-vorrichtung wurde verwendet, in der verschiedene Kombinationen von zwei Targets installiert waren.

Die angewendeten Spritzabscheidungsbedingungen und Verfahren waren ähnlich den in den Beispielen 2 und 3 beschriebenen. Durch dieses Verfahren wurden amorphe Cu-62,4 Atom-%-Ta-, Cu-52,7 Atom-%-Ta-, Cu-31,8-Atom-%-Ta-, Cu-22,0 Atom-%-Ta- und Cu-15,3 Atom-%-Ta-Legierungen hergestellt.

Die Tatsache, daß diese Legierungen sich alle im amorphen Zustand befanden, wurde durch Röntgenbeugung bestätigt.

Der Korrosionstest dieser Legierung wurde durchgeführt, indem sie 100 Stunden bei 30°C in 12 N HCl eingetaucht wurden, aber die Gewichtsverluste durch Korrosion aller dieser Legierungen wurden mit einer Mikrowaage nicht festgestellt, da die Gewichtsverluste durch Korrosion weniger als die Nachweisgrenze der Mikrowaage betrugen, das sind  $7 \times 10^{-4}$  mm/Jahr.

#### Beispiel 5

Die in Fig. 2 gezeigte Spritzabscheidungs-vorrichtung wurde verwendet, in der die Cu- und Nb-Targetscheiben von 100 mm Durchmesser und 6 mm Dicke installiert wurden. Substrate waren eine Al-Scheibe, eine Typ 304 rostfreie Stahlscheibe und ein Stück Glas, die um die zentrale Achse der Spritzabscheidungskammer während der Drehung der Substrate selber um die Zentren der Substrate gedreht wurden. Das Spritzabscheiden wurde bei einer Leistung des Cu-Targets von 200 W und einer Leistung des Nb-Targets von 600 W unter einem gereinigten Ar-Strom von 10 ml/min in einem Vakuum von  $1 \times 10^{-4}$  Torr durchgeführt.

Röntgenbeugung der so hergestellten Spritzabscheidungs-niederschläge zeigte die Bildung einer amorphen Legierung. Elektronenprobenmikroanalyse zeigte, daß die amorphe Legierung aus einer Cu-73,2 Atom-%-Nb-Legierung bestand.

- Die Korrosionstests dieser Legierung wurden durchgeführt, indem sie 100 Stunden bei 30°C in 12 N HCl eingetaucht wurden, aber der Gewichtsverlust durch Korrosion wurde mit einer Mikrowaage nicht festgestellt, da der Gewichtsverlust durch Korrosion weniger als die Nachweisgrenze der Mikrowaage betrug, das sind  $7 \times 10^{-4}$  mm/Jahr.

#### Beispiel 6

- Die in Fig. 2 gezeigte Spritzabscheidungs-vorrichtung wurde verwendet, in der verschiedene Kombinationen von zwei Targets installiert wurden.

- Die verwendeten Spritzabscheidungsbedingungen und Verfahren waren denen ähnlich, die im Beispiel 5 beschrieben sind. Durch dieses Verfahren wurden amorphe Cu-67,0 Atom-%-Nb-, Cu-51,7 Atom-%-Nb-, Cu-44,8 Atom-%-Nb- und Cu-15,5 Atom-%-Nb-Legierungen hergestellt.

- Die Tatsache, daß diese Legierungen alle in einem amorphen Zustand waren, wurden durch Röntgenbeugung bestätigt.

- Der Korrosionstest für diese Legierungen wurden durchgeführt, indem sie 100 Stunden bei 30°C in 12 N HCl eingetaucht wurden, aber der Gewichtsverlust durch Korrosion aller dieser Legierungen wurde mit einer Mikrowaage nicht festgestellt, da der Gewichtsverlust durch Korrosion weniger als die Nachweisgrenze der Mikrowaage betrug, das sind  $7 \times 10^{-4}$  mm/Jahr.

#### Beispiel 7

- Die in Fig. 2 gezeigte Spritzabscheidungs-vorrichtung wurde verwendet, in der verschiedene Kombinationen von zwei Targets, beispielsweise ein Ta-plaziertes Cu-Target und Nb-plaziertes Cu-Target, Ta-plaziertes Cu-Target und Nb-Target, Ta-plaziertes Cu-Target und Ti-Target, Ta-plaziertes Cu-Target und Zr-Target, Ta- und Nb-plaziertes Cu-Target und Ti-Target, Ta- und Nb-plaziertes Cu-Target und Zr-Target, und Ta- und Nb-plaziertes Cu-Target und Ti- und Zr-plaziertes Cu-Target installiert wurden.

- Die verwendeten Spritzabscheidungsbedingungen und Verfahren waren denen ähnlich, die in den Beispielen 2 bis 6 beschrieben sind. Durch dieses Verfahren wurden amorphe Legierungen hergestellt. Die Zusammensetzungen der Legierungen, die durch Elektronenprobenmikroanalyse erhalten wurden, sind in Tabelle 2 gezeigt.

- Die Tatsache, daß diese Legierungen alle in amorphem Zustand sind, wurde durch Röntgenbeugung bestätigt.

Tabelle 2

Zusammensetzungen amorpher Legierungen (Atom-%)

Legierung	Cu	Ta	Nb	Ti	Zr
1	83,3	10,3	5,4		
2	34,7	30,2	35,1		
3	17,3	47,7	35,0		
4	16,7	8,3		75,0	
5	21,3	40,2		38,5	
6	18,9	4,8	4,4	71,9	
7	17,9	8,9			73,2
8	16,3	7,7	7,2		68,8
9	21,1	5,2	6,8	35,5	31,4

- Die Korrosionstests für diese Legierungen wurden durchgeführt, indem sie 100 Stunden bei 30°C in 12 N HCl eingetaucht wurden, aber der Gewichtsverlust durch Korrosion für alle diese Legierungen wurde mit einer Mikrowaage nicht festgestellt, da die Gewichtsverluste durch Korrosion weniger als die Nachweisgrenze der Mikrowaage betragen, das sind  $7 \times 10^{-4}$  mm/Jahr.

3814444

FIG. 1

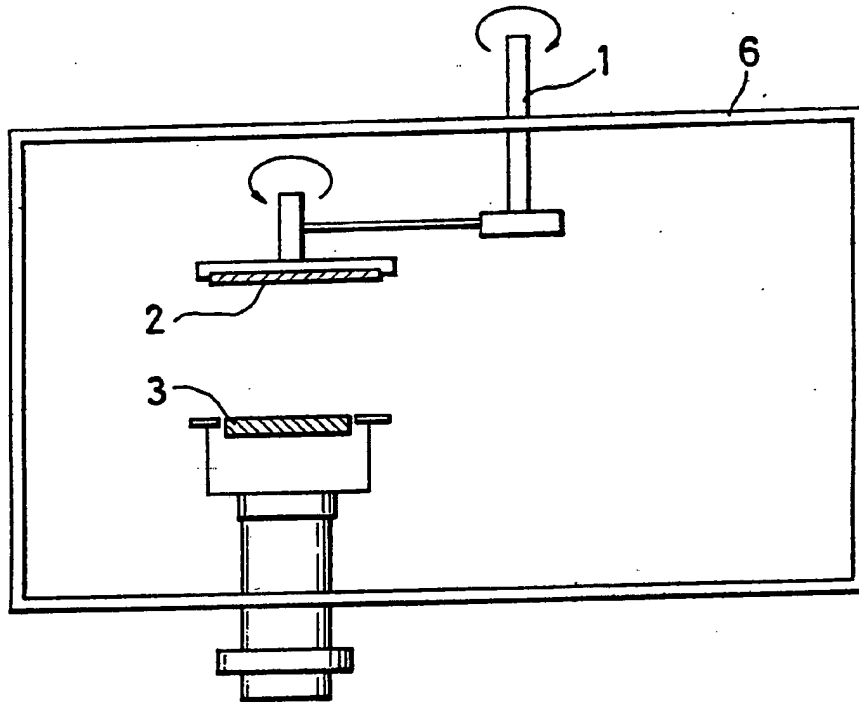


FIG. 2

